

TEMPERATURE-SENSITIVE MATERIAL COMPOSITION

Patent Number: JP6192527
Publication date: 1994-07-12
Inventor(s): OONO SHIGEMI
Applicant(s):: NICHYU GIKEN KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP6192527

Application Number: JP19920346076 19921225

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L29/04 ; C08K5/00 ; G01K11/12

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain an inexpensive composition useful for energy-saving temperature label, label for the temperature control of domestic refrigerator, etc., and danger protection label by mixing and swelling a specific vinyl alcohol-vinyl ester copolymer with an organic solvent having a refractive index equal to that of the copolymer.

CONSTITUTION: The composition is produced by mixing and swelling (A) a vinyl alcohol-vinyl ester copolymer having a saponification degree of 50-95mol% and expressed by formula (R is alkyl, aryl or halogenated alkyl; (m) and (n) are integers; m+n is 50-3,000) (preferably a block copolymer produced e.g. by the partial saponification, macromer reaction and grafting reaction of a vinyl ester compound) with (B) an organic solvent having a refractive index essentially equal to that of the vinyl alcohol polymer (preferably a solvent having a refractive index n_{20}^D of 1.47-1.63, e.g. benzene, toluene or xylene).

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-192527

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G K	6904-4 J		
C 0 8 K 5/00				
G 0 1 K 11/12		9107-2 F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-346076	(71) 出願人	000232922 日油技研工業株式会社 埼玉県川越市の場新町21番地2
(22) 出願日	平成4年(1992)12月25日	(72) 発明者	大野 しげ美 埼玉県川越市の場1982-9
		(74) 代理人	弁理士 小宮 良雄

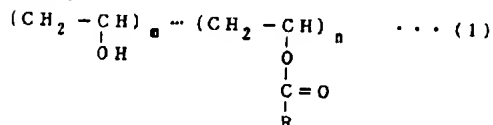
(54) 【発明の名称】 感温材組成物

(57) 【要約】

【目的】 安価で色相変化も明瞭な新規な感温材組成物を提供する。

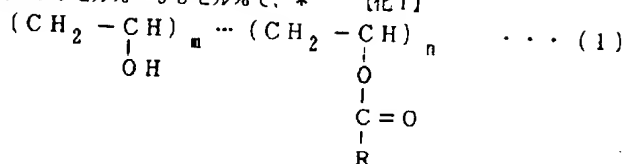
【構成】 ケン化度が50モル%～95モル%で一般式1で示されるビニルアルコール-ビニルエステル共重合体を、屈折率がビニルアルコール重合体の屈折率と実質的に等しい有機溶媒に混合し、膨潤させてなる。式1でカルボニロキシ基を介して主鎖に結合しているRは、アルキル基、アリール基またはハロゲン化アルキル基である。該ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体は、ポリビニルアルコールとポリビニルエステルとが連結しているブロック共重合体であるといふ。

【化3】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケン化度が50モル%～95モル%で、*



(上記式中Rは、アルキル基、アリール基またはハロゲン化アルキル基、mとnとはいずれも整数、m+nは50～3000)で示されるビニルアルコール-ビニルエステル共重合体を、屈折率がビニルアルコール重合体の屈折率と実質的に等しい有機溶媒に混合し、膨潤させてなることを特徴とする感温材組成物。

【請求項2】 該ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体は、ポリビニルアルコールとポリビニルエステルとが連結しているブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の感温材組成物。

【請求項3】 該有機溶媒の屈折率 n_D^{20} が1.47～1.63であることを特徴とする請求項1または2に記載の感温材組成物。

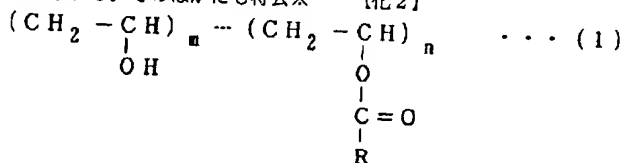
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温度変化に可逆的に応答する感温材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】工業分野、食品分野などでは温度変化に可逆的に応答する感温材がしばしば用いられている。感温材は一般に温度変化を視覚的に表示する。可逆的な感温材にはこれまでも多くの報告があり、実用にも供されている。例えば、温度によって結晶形が転移し、それによって色相が異なる金属錯塩を応用した感温材、温度によって螺旋ピッチが異なる螺旋状コレステリック液晶体を応用した感温材なども挙げられる。そのほかにも特公※



【0007】式1でカルボニロキシ基を介して主鎖に結合しているRは、アルキル基、アリール基またはハロゲン化アルキル基である。Rで示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、エチルベンジル基、n-プロピルベンジル基、n-ブチルベンジル基、ステチル基などが挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、クロロエチル基、プロモエチル基、2-クロロプロチ

*一般式1

【化1】

※平2-19155号公報には、電子授受に伴って色相変化するロイコ染料と電子受容性物質と熱溶融性物質とからなる組成物を応用した感温材が開示され、特開昭47-31679号公報には互いに融点の異なる複数の物質を適当なモル比に混合した組成物を応用した感温材が開示されている。さらに例えばJapan. J. Appl. Phy. 26 (1987)L137 などでは、側鎖に長いアルキル基を有する複素5員環式化合物重合体のある種の溶媒に溶解し、温度変化によって溶液の吸収スペクトルが可逆的に変化することを利用した感温材も知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の感温材は、一般に非常に高価で、色相変化も必ずしも明瞭でないという問題点があった。

【0004】本発明は前記の課題を解決するため、安価で色相変化も明瞭な新規な感温材組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の化合物は、ケン化度が50モル%～95モル%で一般式1で示されるビニルアルコール-ビニルエステル共重合体を、屈折率がビニルアルコール重合体の屈折率と実質的に等しい有機溶媒に混合し、膨潤させてなる。

【0006】

【化2】

ル基、2-プロモブチル基などが挙げられる。これらのうちでも特にメチル基が好ましい。

【0008】mとnとはポリビニルアルコールの重合度を示している。ポリビニルアルコールの全体の重合度を示すmとnとの合計は50～3000、ケン化度は50～95モル%である。

【0009】式1で表される上記のビニルアルコール-ビニルエステル共重合体は、その中でも特にブロック共重合体であるとさらに好ましい。ブロック共重合体は例えば、ビニルエステル化合物を部分ケン化したり、マク

ローマー反応あるいはグラフト化することなどによって得られる。

【0010】上記のビニルアルコール重合体は有機溶媒に混合されている。通常、有機溶媒としては、例えば炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル・アセタール系溶媒、ケトン・エステル系溶媒、多価アルコール系溶媒、フェノール系溶媒などが挙げられる。そのなかでも、本発明では屈折率 n_D^{20} が1.47~1.63である有機溶媒が通常好ましい。屈折率 n_D^{20} が、ビニルアルコール重合体の屈折率 n_D^{20} 1.55と実質的に等しく、ほぼ上記範囲にある有機溶媒としては例えば次のようなものが挙げられる。炭化水素系溶媒の中からは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼンなどが挙げられる。ハロゲン化炭化水素系溶媒の中からは、1,1,1,2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2,3-トリクロロプロパン、臭化エチレン、エチレンクロロプロミド、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジブロムベンゼン、*o*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、 α -クロロナフタリンなどが挙げられる。アルコール系溶媒の中からは、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、 α -エテルピネオールなどが挙げられる。エーテル・アセタール系溶媒の中からは、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、*n*-ブチルフェニルエーテル、アミルフェニルエーテル、*o*-, *m*-, *p*-クレジルメチルエーテル($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$)、エチルベンジルエーテル、フルラールなどが挙げられる。ケトン・エステル系の溶媒の中からは、ホルン、イソホルン、アセトフェノン、酢酸ベンジル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、安息香酸ベンジル、サリチル酸メチルなどが挙げられる。多価アルコール系溶媒の中からは、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールベンジルエーテルなどが挙げられる。フェノール系溶媒の中からは、フェノール、*o*-, *m*-, *p*-クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。その他にも、ニトロベンゼン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、二硫化炭素、燐酸トリフェニル等も使用できる。

【0011】これらの有機溶媒は単独で使用されてもよく、混合されて使用されてもよい。具体的な混合溶媒としては例えばベンゼン-クロロベンゼン、ベンゼン-ブロムベンゼンなどが挙げられる。その他にもこれらの有機溶媒例えばベンゼンを主成分とし、その他の成分例えばポリスチレン、オレイン酸、ソルビタンモノオレートなどを合わせ含む混合溶媒でもよい。

【0012】ビニルアルコール-ビニルエステル共重合

体は有機溶媒中に混合されて膨潤している。混合率は、有機溶媒100重量部に対しビニルアルコール-ビニルエステル共重合体15~60重量部が好ましい。有機溶媒に混合するにあたり、ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体の粒度は500 μm 以下であるとよい。粒度が細かければ細かいほど、ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体は明瞭な色相変化を呈する。

【0013】このような感温材組成物は、通常、透明なシート、カプセル、管状体、多孔性膜などに封入されて用いられる。シート材に封入する場合、そのシート素材は感温材組成物で溶解しないものであればよく、成形材料として一般に使用されている例えば無延伸ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、無延伸ナイロン、アクリルニトリル、セルロースアセテートなどが挙げられる。シート素材としてはこれらに限定されるものではなく、しかもその素材は単一で用いられてもよく、複合して用いられてもよい。

【0014】シート材を用いる場合のシール材には、防湿性、耐溶剤性を有するラミネート用樹脂が用いられるとよい。例えばポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー(三井デュポンケミカル(株)製)、EAA樹脂(三井デュポンケミカル(株)製)、アドマー(三井石油化学(株)製)、CMPSPフィルム(東セロ化学(株)製)、EAA樹脂(三菱油化(株)製)、ゼクロン(タマポリ(株)製)、シリコン(東芝シリコン(株)製)などが挙げられる。透明なシートに封入する場合には、裏表2枚のシートの間に薄く挟み込み、フィルム状に形成して使用すると、感温材組成物としての応用範囲が拡大して好ましい。

【0015】感温材組成物をカプセルに封入する場合、そのカプセルはアルギン酸ナトリウム等で形成した大粒径カプセルでもよく、粉末状のマイクロカプセルでもよい。感温材組成物をマイクロカプセル化する方法としては、コンプレックスコアセルベーション法、*in-situ*重合法、界面重合法、有機溶媒からの相分離法など、本発明の目的、効果を損なわない範囲であれば特に制限はない。管状体に封入して用いる場合、その管状体は繊維状でもよい。そのほか、有機溶媒とともにエマルジョンのスラリーを形成してもよい。

【0016】このような感温材組成物は安価で色相変化も明瞭であり、各種工業における温度測定、そのほか温度管理などで利用できる。例えば、省エネルギー温度標識、家庭用冷蔵庫、トースター、湯沸かし器などの温度管理や危険防止標識などで好ましく使用できる。

【0017】

【作用】 本発明はクリスチャンゼン-ワイゼルトの光フィルターを応用している。光が物質中を通過するときの屈折率は波長によって異なる。屈折率が物質の特性に応じて相違するその度合いも波長で相違する。2種の物

質が接する界面では屈折率の差が大きいほど反射光が多くなり、通過光が少なくなる。

【0018】ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体は有機溶媒中では溶媒を吸収して膨潤する。膨潤体の屈折率はその時々々の液温によって変化するが、変化の度合いは波長によっても異なる。

【0019】ビニルアルコール-ビニルエステル共重合体が膨潤している有機溶媒中にはミクロ的に溶媒濃度が不連続な無数の界面が形成される。溶質と溶媒との界面を透過できる波長光は屈折率が変化すれば変わる。有色物質は固有範囲の吸収スペクトルを有し、その補色光を強弱をもって選択的に反射する。有色物質が有機溶媒中で膨潤すると、膨潤体と溶媒との界面では照射光が波長の相違によって液温に応じた特有のパラメータで透過光と反射光にさらに選別される。屈折率がビニルアルコール重合体の屈折率と実質的に等しい有機溶媒にビニルアルコール-ビニルエステル共重合体を混合すると、膨潤体を貫通する時の屈折率と有機溶媒を貫通する時の屈折率とがより等しい波長光がより多くその界面を透過する。そのため膨潤体は温度の相違に応じたシャープな個
20 有の色を呈する。

【0020】本発明で用いるポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体は、化学工業で汎用的に用いられており、入手は容易で安価である。これを膨潤させる有機溶媒も、安価な一般的なものを容易に選択できる。

【0021】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の感

温材組成物は、従来の熱変色材に比較して構成が簡単で、使用素材も安価であり、温度変化に伴う色相変化も明瞭である。簡易な単一光フィルターとしての使用も可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により説明する。

実施例1

重量比1/1のベンゼン-クロロベンゼンの混合溶媒を調製し、ケン化度70モル%、重合度500のポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体をその溶媒中に30wt.%の濃度で混合し、膨潤させて感温材組成物を得た。得られた組成物について-5℃~60℃まで温度変化させたところ、温度変化に伴う連続的可逆的な変色が確認された。例えば、-5℃で青、0℃で紫、20℃で黄色が確認された。

【0023】実施例2~18

ケン化度75モル%、重合度500、一般式1に示すRが表1に示された各置換基である各ポリビニルアルコール-ビニルエステル共重合体を、30wt.%の濃度でそれぞれ表1に示す溶媒に混合して膨潤させ、感温材組成物を得た。得られた組成物を温度変化させ、その変色を確認した。いずれにも温度変化に伴う連続的可逆的な変色が見られた。

【0024】

【表1】

表 1

実施例	置換基；R	溶 媒 名
2	メチル基	ベンゼン
3	〃	ジアシルベンゼン
4	〃	クロルベンゼン
5	〃	フルフリルアルコール
6	〃	ベンジルアルコール
7	〃	メチルフェニルエーテル
8	〃	フルフラール
9	〃	アセトフェノン
10	〃	安息香酸メチル
11	〃	エチレングリコール モノフェニルエーテル
12	〃	二硫化炭素
13	プロピル基	ベンゼン-クロルベンゼン (1/1)
14	オクチル基	〃
15	クロロエチル基	二硫化炭素
16	2-ブロモエチル基	〃
17	ベンジル基	〃
18	スチリル基	〃

【0025】実施例19

ケン化度71～75モル％、重合度500のポリビニル
アリコール-ポリビニルアセテートの共重合体（商品名

NK-05 合成化学（株）製）を粒度の相違で表2に示
すようにA～Dに分類し、それぞれを別々のベンゼン中
に各2.0g、4.0gの濃度で混合して懸濁させ、それぞれ

40 混材組成物を得た。得られた組成物を温度変化させ、粒
度の相違による変色状況を確認した。結果を表2に示
す。

【0026】

【表2】

表 2

サンプル	粒度 (μm)	温度変化に伴う呈色状態 (-5℃ -2℃ -15℃ -20℃)	色濃度
A	～150	青-紫-赤-黄色	高い
B	150～350	〃	やや高い
C	350～500	〃	やや低い
D	500～	〃	低い

【0027】上記の結果から、粒度が違くと呈色濃度が違うという事実が分かった。粒径が小さいほど、濃度が高く明瞭な色調が得られた。

【0028】実施例20

実施例19と同様にしたが、溶媒としては混合重量比1*

*1のベンゼン-プロモベンゼン混合溶媒を用いた。結果を表3に示す。

【0029】

【表3】

表 3

サンプル	粒度 (μm)	温度変化に伴う呈色状態 (-5℃ -2℃ -15℃ -20℃)	色濃度
E	～150	黄色-赤-紫-青	高い
F	150～350	〃	やや高い
G	350～500	〃	やや低い
H	500～	〃	低い

【0030】実施例19と同様の事実が分かった。

【0031】実施例21

重量比1/1でベンゼン-クロロベンゼン混合溶媒を調製し、ケン化度70モル%、重合度2000のポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体をその溶媒中に30wt. %の濃度で混合し、膨潤させて感温材組成物を得た。得られた組成物について0℃～60℃まで温度変化させたところ、温度変化に伴う連続的可逆的な変色が確認された。

【0032】実施例22

実施例1で得られた混合溶液をセルロースアセテート製のプレスルーパッケージに0.10g分注し、シリコン系のゴムを使用してそのパッケージを密封した。実施例1と同様、温度変化に応じた色変化が確認された。

【0033】実施例23

分子量20万のポリスチレン10部、オレイン酸0.8部およびソルビタンモノオレート0.8部をベンゼン88.4部に溶解して油相溶媒を調製した。脱イオン水で2wt. %まで希釈した硫酸ナトリウム水溶液150ミリ

リットルと、重合度500、ケン化度75モル%のポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体微粉末30gとを混合し、それを上記油相溶媒50ミリリットルに添加し、次いでホモミキサーで毎分3000回転の速度で2分間攪拌して逆エマルジョンを得た。ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム塩を5wt. %の濃度に溶解した水溶液150ミリリットルを、ホモミキサーで毎分5000回の速度で回転させて攪拌し、攪拌中のその水溶液の中に上記逆エマルジョンを3分間で滴下し、滴下終了後もさらに引き続きしばらく攪拌した。きわめて均一な微粒子で形成されたエマルジョンが得られた。エマルジョンをろ過してスラリーを得、このスラリーを冷却・加温したところ、温度の変化とともに、可逆的な色相変化が認められた。

【0034】実施例24

重量比1/1のベンゼン-クロロベンゼン混合溶媒を調製し、ケン化度75モル%、重合度500のポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体を混合して膨潤させ、感温材組成物を得た。10℃から60℃まで温度

変化させながら一方から白色光を照射し、紫外線から可視光線まで観測できるUV-VISスペクトルメータで光の透過率を求めた。結果を図1に示す。従来報告されている吸収スペクトル変化による感温材と比較し、温度変化に伴う顕著なスペクトル変化が認められることが分かった。さらに、本実施例の感温材組成物は、単一光ファイバーとしても光学的に利用可能なことも分かった。

【0035】比較例1

実施例1と同様にしたが、使用したポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体はブロック共重合体で、ケン化度が70モル%でなく97モル%だった。色相変化は認められなかった。

【0036】比較例2

実施例1と同様にしたが、使用したポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体はランダム共重合体で、ケン化度が70モル%でなく85モル%だった。溶媒にはベンゼン-クロロベンゼン混合溶媒でなく、ベンゼンを用いた。温度変化に伴う色相変化は認められなかった。

【0037】比較例3

比較例2と同様にしたが、溶媒にはベンゼンでなく、ベンゼン-プロモベンゼン混合溶媒を用いた。温度変化に伴う色相変化は認められなかった。

【0038】比較例4～9

ケン化度75モル%、重合度500のポリビニルアルコール-ビニルアセテート共重合体を、 n_D^{20} がポリビニルアルコールと大きくずれる表4に示す溶媒に30wt. *

表 5

溶 媒	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
プロモベンゼン /ベンゼン	0/0	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	0/10

【0042】これに合わせ、ポリビニルアルコールの波長と屈折率との関係を求めた。結果を図2に破線で示す。溶媒(d)とポリビニルアルコールとは波長500nm付近の光が屈折率で重なっている。溶媒(d)とポリビニルアルコールとが接する界面では500nm付近の光が透過することが分かった。溶媒(e)とポリビニルアルコールとは波長600nm付近の光が屈折率で重なっている。溶媒(e)とポリビニルアルコールとが接する界面では600nm付近の光が透過することが分かった。

【0043】参考実験2

図3は2種のビニルアルコール-ビニルエステル共重合体の ^{13}C NMR吸収スペクトル図である。45ppmの吸収が高く、 $-\text{CH}_2-$ 基に $-\text{OH}$ 基が並んでいるサンプルAと、42ppmの吸収が高く、 $-\text{CH}_2-$ 基に

*%の濃度で混合して膨潤させ、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度変化させた。温度変化に伴う色相変化はなかった。

【0039】

【表4】

表 4

比較例	溶 媒 名
4	n-ブタン
5	塩化メチル
6	メタノール
7	エチルエーテル
8	アセトン
9	ギ酸メチル

【0040】参考実験1

プロモベンゼンとベンゼンとを表5に示す混合比で混合し、(a)～(g)の7種の混合溶媒を調製した。得られた混合溶媒について、波長と屈折率との関係を求めた。結果を図2に実線で示す。

【0041】

【表5】

$-\text{OH}$ 基と $-\text{OOCCH}_3$ とがブロック的に結合しているサンプルBとを比較した。後者の方が呈色強度が強いことが分かった。なお、サンプルAはケン化度80モル%、重合度500、サンプルBはケン化度74モル%、重合度500である。

【図面の簡単な説明】

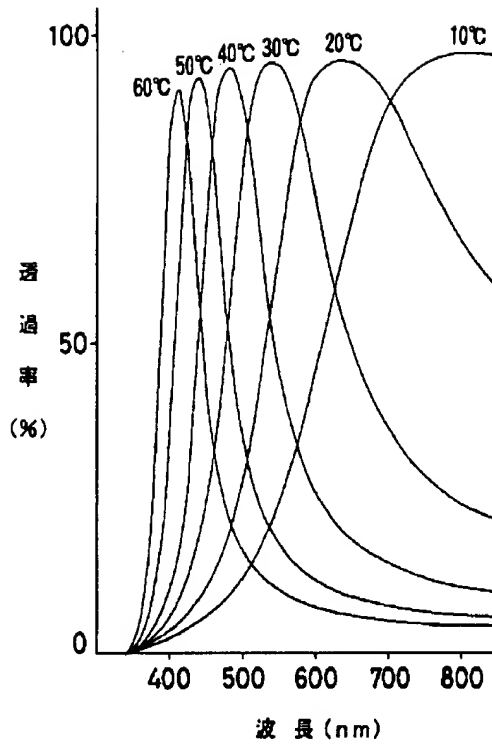
【図1】温度によって波長と透過率との関係が変化する様子を示すグラフ図である。

【図2】溶媒の混合比によって波長と屈折率との関係が変化する様子、ならびにポリビニルアルコールの波長と屈折率との関係を示すグラフ図である。

【図3】呈色を示さないポリマーと呈色するポリマーの ^{13}C -NMR測定グラフ図である。

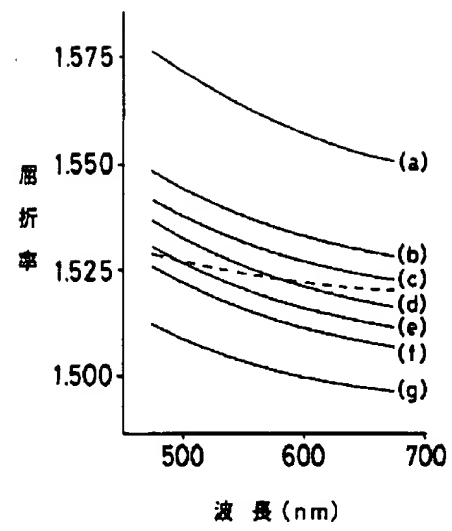
【図1】

図 1



【図2】

図 2



【図3】

図 3

